

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
\*(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008159122      \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1990-046123/199007  
XRAM Acc No: C90-020044  
XRPX Acc No: N90-035417

**Corrosion- and heat-resistant thin film useful for packaging etc. -  
contains nickel and nitrogen also yttrium or zirconium and is at least  
partly amorphous**

Patent Assignee: MASUMOTO T (MASU-I); YOSHIDA KOGYO KK (YOSI ); YKK CORP  
(YOSI )

Inventor: YAMAGATA H

Number of Countries: 015    Number of Patents: 011

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 354391	A	19900214	EP 89113231	A	19890719	199007 B
AU 8938196	A	19900125				199010
JP 2034737	A	19900205	JP 88181625	A	19880722	199011
NO 8902945	A	19900219				199013
BR 8903732	A	19900320				199016
US 5015308	A	19910514	US 89378169	A	19890711	199122
EP 354391	B1	19920930	EP 89113231	A	19890719	199240
DE 68903073	E	19921105	DE 603073	A	19890719	199246
			EP 89113231	A	19890719	
JP 93041694	B	19930624	JP 88181625	A	19880722	199328
CA 1324928	C	19931207	CA 606247	A	19890720	199404
NO 177013	B	19950327	NO 892945	A	19890718	199517

Priority Applications (No Type Date): JP 88181625 A 19880722

Cited Patents: 4.Jnl.Ref; EP 100287; FR 2389682; DE 3545636; FR 23896820

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 354391	A	E	9		
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI SE					
EP 354391	B1	E	8	C23C-014/06	
Designated States (Regional): CH DE FR GB IT LI SE					
DE 68903073	E			C23C-014/06	Based on patent EP 354391
JP 93041694	B		4	C22C-045/08	Based on patent JP 2034737
NO 177013	B			C23C-014/06	Previous Publ. patent NO 8902945
CA 1324928	C			C23C-014/06	

Abstract (Basic): DE 68903073 E

Corrosion resistant and heat resistant aluminium alloy composite is a thin film of compsn. Ala Nib Xc Nd in which a, b, c, d are atomic percentages and X is either Y or Zr. a = 70-93, b = 0.5-7.5, c = 0.5-12 and d = 1-18. The material is at least 50% as an amorphous phase. A process for producing the above material is also claimed. Within this process the nitrogen is supplied as a gas and the thin film is deposited by sputtering, vacuum deposition or ion plating. The thin film may be deposited on metal or resin in the form of plate, wire, filament, pipe or a deformed form. USE/ADVANTAGE - The alloys claimed can be used to form thin films which have a hardness and wear resistance superior to that of prior art and which still maintain sufficient ductility to allow bending without cracking.

EP 354391 A

Corrosion resistant and heat resistant aluminium alloy composite is a thin film of compsn.

Ala Nib Xc Nd

in which a, b, c, d are atomic percentages and X is either Y or Zr. a = 70-93, b = 0.5-7.5, c = 0.5-12 and d = 1-18. The material is at least 50% as an amorphous phase.

A process for producing the above material is also claimed. Within this process the nitrogen is supplied as a gas and the thin film is deposited by sputtering, vacuum deposition or ion plating. The thin film may be deposited on metal or resin in the form of plate, wire, filament, pipe or a deformed form.

USE/ADVANTAGE - The alloys claimed can be used to form thin films

**THIS PAGE BLANK (US:70)**

which have a hardness and wear resistance superior to that of prior art and which still maintain sufficient ductility to allow bending without cracking.

1/1

Abstract (Equivalent): EP 354391 B

A corrosion-resistant and heat-resistant aluminum-based alloy thin film consisting of a composite having a composition represented by the general formula:  $\text{AlaNibXcNd}$  wherein: X is a metal element selected from Y and Sr and a, b, c and d are atomic percentages falling within the following ranges: 70 is less than or equal to a is less than or equal to 93, 0.5 is less than or equal to b is less than or equal to 7.5, 0.5 is less than or equal to c is less than or equal to 12 and 1 is less than or equal to d is less than or equal to 18, said composite being at least 50 percent by volume composed of an amorphous phase. (Dwg.1/1)

Abstract (Equivalent): US 5015308 A

The alloy thin film has formula  $\text{AlaNibXcNd}$ , where . X is Y or Zr, and  $a = 70-93$ ,  $b = 0.5-7.5$ ,  $c = 0.5-12$  and  $d = 1-18$ . At least 50 vol% of the film is composed of an amorphous phase. The film is formed by ion plating, sputtering or vacuum deposition. USE/ADVANTAGE - Used in electronic materials, packaging materials, ornamental materials etc. Superior corrosion and heat resistance, with high hardness, strength and wear resistance. (5pp)

Title Terms: CORROSION; HEAT; RESISTANCE; THIN; FILM; USEFUL; PACKAGE; CONTAIN; NICKEL; NITROGEN; YTTRIUM; ZIRCONIUM; AMORPHOUS

Derwent Class: A35; M13; U11

International Patent Class (Main): C22C-045/08; C23C-014/06

International Patent Class (Additional): C22C-001/00; C22C-021/00; C23C-004/12; C23C-030/00

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A11-C04B1; A12-W12F; M14-K; M26-B09; M26-B09N; M26-B09Z

Manual Codes (EPI/S-X): U11-A09; U11-C05C7; U11-D03B

Plasdoc Codes (KS): 0229 1291 2481 2498 2522 2524 2527 2534

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 03- 143 144 466 471 481 482 489 502 674

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

87 EP 0 354 391 B1

10 DE 689 03 073 T 2

51 Int. Cl. 5:  
C 23 C 14/06  
C 22 C 21/00

- |    |   |              |
|----|---|--------------|
| 21 | Deutsches Aktenzeichen:   | 689 03 073.8 |
| 86 | Europäisches Aktenzeichen:  | 89 113 231.8 |
| 86 | Europäischer Anmeldetag:  | 19. 7. 89    |
| 87 | Erstveröffentlichung durch das EPA:                                   | 14. 2. 90    |
| 46 | Veröffentlichungstag der Patentansprüche<br>in deutscher Übersetzung: | 5. 7. 90     |
| 87 | Veröffentlichungstag<br>der Patenterteilung beim EPA:                 | 30. 9. 92    |
| 47 | Veröffentlichungstag im Patentblatt:                                  | 15. 4. 93    |

DE 689 03 073 T 2

30 Unionspriorität: 32 33 31

22.07.88 JP 181625/88

73 Patentinhaber:

Yoshida Kogyo K.K., Tokio/Tokyo, JP; Masumoto,  
Tsuyoshi, Sendai, Miyagi, JP

74 Vertreter:

Zimmermann, H., Dipl.-Ing.; Graf von Wengersky, A.,  
Dipl.-Ing.; Kraus, J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München.

84 Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, FR, GB, IT, LI, SE

72 Erfinder:

Yamagata, Hiroshi, Toyama, JP

54 Dünner, korrosions- und hitzefester Film aus einer Aluminiumlegierung sowie Verfahren zu dessen Herstellung.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 689 03 073 T 2

EP-4262 DT/Dr.Hn/ju

89 113 231.8-2106

YOSHIDA KOGYO K.K. et al

5

### Hintergrund der Erfindung

#### 1. Anwendungsgebiet der Erfindung

10

Die vorliegende Erfindung betrifft dünne Filme (dünne Schichten) auf Aluminiumlegierungsbasis mit einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit und Wärmebeständigkeit bei gleichzeitig hoher Härte, Festigkeit und Verschleißfestig-

15 keit.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser dünnen Filme (dünnen Schichten) auf Aluminiumlegierungsbasis.

20

#### 2. Beschreibung des Standes der Technik

Dünne Filme (dünne-Schichten) aus reinem Aluminium und aus Legierungen auf Aluminiumbasis, wie z.B. einer Al-Mg-Legierung, einer Al-Mn-Legierung und dgl., sind bereits

25 bekannt und die dünnen Filme (dünnen Schichten) aus Aluminium oder einer Legierung auf Aluminiumbasis werden in großem Umfange je nach ihren Eigenschaften für die verschiedensten Verwendungszwecke eingesetzt, beispielsweise

30 als elektronische Materialien, Verpackungsmaterialien, Verzierungsmaterialien und dgl. Die dünnen Filme (dünnen Schichten) werden bisher hergestellt unter Anwendung verschiedener Dünnschicht- bzw. Dünnschicht-Herstellungsmethoden, z.B. durch Aufwalzen, Auflaminieren, Vakuumabscheidung, Kathodenzerstäubung (Sputtern) und dgl.

35

Diese konventionellen dünnen Filme (dünnen Schichten) aus einer Legierung auf Aluminiumbasis weisen im allgemeinen eine geringe Härte, eine geringe Wärmebeständigkeit und eine unzureichende Korrosionsbeständigkeit auf.

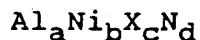
5

### Zusammenfassung der Erfindung

Im Hinblick auf die vorstehenden Ausführungen besteht ein Ziel dieser Erfindung darin, neue dünne Filme (dünne Schichten) aus einer Legierung auf Aluminiumbasis zu schaffen, die bei verhältnismäßig geringen Kosten eine vorteilhafte Kombination von Eigenschaften mit hoher Härte, guter Verschleißfestigkeit, überlegener Korrosionsbeständigkeit und überlegener Wärmebeständigkeit aufweisen und auch einem starken Grad der Krümmung (Verbiegung) unterworfen werden können.

Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung einen korrosionsbeständigen und wärmebeständigen dünnen Film (dünne Schicht) aus einer Legierung auf Aluminiumbasis, der besteht aus einem Verbundwerkstoff mit einer Zusammensetzung, wie sie durch die allgemeine Formel dargestellt wird:

25



worin bedeuten:

X ein Metallelement, ausgewählt aus Y und Zr und a, b, c und d Atomprozentsätze, die in die folgenden Bereiche fallen.

30

$$70 \leq a \leq 93$$

$$0,5 \leq b \leq 7,5$$

$$0,5 \leq c \leq 12 \text{ und}$$

$$1 \leq d \leq 18$$

35 wobei der Verbundwerkstoff zu mindestens 50 Volumenprozent aus einer amorphen Phase besteht.

Gemäß einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen und wärmebeständigen dünnen Films (dünner Schicht) aus einer Legierung auf Aluminiumbasis, bei dem ein Material, das so hergestellt worden ist, daß es eine Zusammensetzung der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel hat, unter Anwendung einer Dünnfilm (Dünnschicht)-Bildungstechnik auf einem Substrat abgeschieden wird und dadurch der dünne Film (die dünne Schicht) mit der vorstehend angegebenen Zusammensetzung gebildet wird.

Dem abzuscheidenden Material braucht nur Stickstoff als Gas zugeführt zu werden und als Dünnfilm-Bildungstechnik können angewendet werden eine Kathodenzerstäubung (Sputtern), eine Vakuumabscheidung, eine Ionenplattierung und dgl.

Als Substrat können ein Metall oder Harzmaterialien in Form einer Platte, eines Drahtes, eines Filaments, eines Rohres oder in einer deformierten Form verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue dünne Filme (dünne Schichten) aus einer Legierung auf Aluminiumbasis, die bei verhältnismäßig niedrigen Kosten eine hohe Härte und Verschleißfestigkeit aufweisen und auch in bezug auf Korrosionsbeständigkeit und Wärmebeständigkeit überlegen sind. Die erfindungsgemäßen dünnen Filme (dünnen Schichten) aus einer Legierung auf Aluminiumbasis können ferner problemlos einer starken Krümmung (Verbiegung) unterworfen werden.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnung

Die einzige Figur ist eine schematische Darstellung, die eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens erläutert.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Der Grund dafür, warum a, b, c und d auf die oben angegebenen Bereiche der Atomprozentsätze in den dünnen Filmen (dünnen Schichten) aus einer Legierung auf Aluminiumbasis mit der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel beschränkt sind, ist der, daß dann, wenn sie von den jeweiligen Bereichen abweichen, die Bildung einer amorphen Phase schwierig wird und der Verbundwerkstoff, der zu mindestens 50 Volumenprozent aus einer amorphen Phase besteht, nach industriellen Methoden, beispielsweise durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) und dgl., nicht erhalten werden kann. Außerdem werden die resultierenden dünnen Filme (dünnen Schichten) dann, wenn a, b, c und d außerhalb der obengenannten Bereiche liegen, spröde, so daß Schwierigkeiten beim Verbiegen (Krümmen) auftreten.

Das Element "X" ist ein Metallelement, ausgewählt aus Zr und Y, und hat die Wirkung, die Fähigkeit zur Bildung der amorphen Struktur zu verbessern. Das Element "X" verbessert außerdem nicht nur die Korrosionsbeständigkeit, sondern auch die Härte und Festigkeit.

Das Element Ni hat die Wirkung, die Fähigkeit zur Bildung der amorphen Struktur zu verbessern und als weiterer signifikanter Effekt verleiht es den dünnen Filmen (dünnen Schichten) Duktilität unter gleichzeitiger Beibehaltung der amorphen Struktur.

30

Das Element Stickstoff (N) ist innerhalb der Legierung dispergiert und ergibt einen Effekt zur Stabilisierung der amorphen Phase durch Bildung einer chemischen und festen Bindung insbesondere gegenüber Aluminium. Außerdem führt dieses Element zu einer beträchtlichen Verbesserung der Kristallisationstemperatur.

Die erfindungsgemäßen dünnen Filme (dünnen Schichten) aus einer Legierung auf Aluminiumbasis weisen je nach ihrer Zusammensetzung eine hohe Zähigkeit auf und einige von ihnen können um 180° gebogen werden, ohne daß sie reißen (brechen) oder sich von dem Substrat ablösen.

Die erfindungsgemäßen dünnen Filme (dünnen Schichten) werden hergestellt durch Abscheidung eines Quellenmaterials, wie es oben definiert ist, auf dem Metall- oder Harzsubstrat, das in Form einer Platte, eines Drahtes, eines Filaments oder eines Rohres oder in einer deformierten Form vorliegen kann, mittels Dünnschicht-Bildungstechniken, wie z.B. durch Kathodenzerstäubung (Sputtern), Vakuumabscheidung, Ionenplattierung und dgl.

Als Kathodenzerstäubungs-Abscheidungsverfahren können genannt werden das Dioden-Zerstäubungsverfahren, das Trioden-Zerstäubungsverfahren, das Tetroden-Zerstäubungsverfahren, das Magnetron-Zerstäubungsverfahren, das Gegen-Target-Zerstäubungsverfahren, das Ionenstrahl-Zerstäubungsverfahren, das Doppel-Ionenstrahl-Zerstäubungsverfahren und dgl., und bei den zuerst genannten fünf Verfahren handelt es sich um solche mit einem angelegten Gleichstrom oder mit Hochfrequenz-beaufschlagung. In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann jedes beliebige dieser Verfahren angewendet werden. Neben den obengenannten Kathodenzerstäubungsverfahren können auch ein Vakuumabscheidungsverfahren und ein Ionenplattierungsverfahren zur Durchführung der vorliegenden Erfindung angewendet werden.

Das Kathodenzerstäubungs-Abscheidungsverfahren wird nachstehend näher beschrieben. Bei dem Kathodenzerstäubungs-Abscheidungsverfahren wird ein Target mit der gleichen Zusammensetzung wie der dünne Film (die dünne Schicht), der (die) erzeugt werden soll, mit Ionenquellen, die in einer Ionenpistole oder in einem Plasma und dgl. erzeugt worden sind, bombardiert, so daß neutrale Teilchen oder Ionen-

teilchen im atomaren, molekularen oder Kluster-Zustand bei der Bombardierung aus dem Target gebildet werden. Die auf diese Weise erzeugten neutralen oder Ionenteilchen werden auf dem Substrat abgeschieden und es wird der oben definierte dünne Film (dünne Schicht) gebildet.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Element Stickstoff kann entweder als Nitrid zusammen mit anderen Elementen dem Target einverleibt werden oder es kann als Gas in die Kathodenzerstäubungsatmosphäre eingeführt werden.

Wirksam sind insbesondere die Ionenstrahl-Zerstäubung, die Plasma-Zerstäubung und dgl. und diese Zerstäubungsverfahren ergeben eine Abkühlungsgeschwindigkeit in der Größenordnung von  $10^5$  bis  $10^7$  K/s. Aufgrund dieser Abkühlungsgeschwindigkeit ist es möglich, den dünnen Legierungsfilm herzustellen, der mindestens 50 Volumenprozent einer amorphen Phase aufweist. Die Dicke des dünnen Films kann durch die Zerstäubungszeit eingestellt werden und in der Regel liegt die Dünnschicht-Bildungsgeschwindigkeit in der Größenordnung von 2 bis 7  $\mu\text{m}$  pro Stunde.

Nachstehend wird eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung näher beschrieben, bei der die Magnetron-Plasmazerstäubung angewendet wird. In einer Zerstäubungskammer, in der das Zerstäubungsgas bei einem niedrigen Druck in dem Bereich von 1 bis  $10 \times 10^{-3}$  mbar gehalten wird, sind eine Elektrode (Anode) und ein Target (Kathode), das aus einem Material mit der oben definierten Zusammensetzung mit Ausnahme von Stickstoff besteht, einander gegenüberliegend angeordnet mit einem Abstand von 40 bis 80 mm dazwischen, und zur Erzeugung eines Plasmas zwischen den Elektroden wird eine Spannung von 200 bis 500 V angelegt. Ein Substrat, auf dem der dünne Film (die dünne Schicht) abgeschieden werden soll, ist in diesem Plasmabildungsbereich oder in der Nähe des Bereiches angeordnet

und der dünne Film (die dünne Schicht) wird gebildet. Das Zerstäubungsgas besteht hauptsächlich aus Argongas und diesem wird Stickstoffgas einverleibt. Der Stickstoffgasgehalt in dem Zerstäubungsgas variiert innerhalb des Bereiches von 5 bis 20 Volumenprozent, je nach Stickstoffgehalt des gewünschten dünnen Films und dadurch wird der Stickstoffgehalt des dünnen Films gesteuert. Im Prinzip ist eine Kathodenzerstäubung möglich in einem geschlossenen System unter Abschluß des Zerstäubungsgases darin, vorzugsweise wird die Kathodenzerstäubung jedoch in der Weise durchgeführt, daß das Zerstäubungsgas mit einer vorgegebenen Strömungsgeschwindigkeit (50-200 sccm) in die Zerstäubungskammer einströmen gelassen wird, während mittels einer Vakuumpumpe evakuiert wird, so daß der Gesamtdruck des Zerstäubungsgases und die Argongas- und Stickstoffgas-Partialdrucke konstant gehalten werden. Wie vorstehend beschrieben, kann dann, wenn die Stickstoffkomponente in dem Target enthalten ist, die Einführung von Stickstoffgas weggelassen werden.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher beschrieben.

#### Beispiel 1

Ein Target 2 mit einer vorgegebenen Zusammensetzung, welche die sie aufbauenden Elemente außer Stickstoff in Mengen innerhalb des erfindungsgemäßen Bereiches enthielt, wurde hergestellt unter Verwendung eines Vakuumlichtbogen-schmelzofens. Wie in der Zeichnung dargestellt, war das Target 2 gegenüber einer Elektrode 3 (Anode) angeordnet, die sich in einer Kathodenzerstäubungseinrichtung 1 befand, und ein Substrat (Glasplatte) 4 war zwischen der Elektrode 3 und dem Target 2 angeordnet. Der Abstand zwischen dem Target 2 und dem Substrat 4 betrug 40 mm. Die Kathodenzerstäubungseinrichtung 1 wurde durch Betätigung

einer Vakuumpumpe (in der Zeichnung nicht dargestellt) bis auf  $10^{-5}$  mbar evakuiert und dann wurde Argongas mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 150 sccm in die Kathodenzerstäubungseinrichtung 1 einströmen gelassen. Um  
 5 eine Stickstoffkomponente in den resultierenden dünnen Film (dünnen Überzug) einzuführen, wurde auch Stickstoffgas mit Strömungsgeschwindigkeiten von 5 sccm, 10 sccm, 15 sccm, 18 sccm, 20 sccm bzw. 23 sccm zusammen mit dem Argongas zugeführt. Der Druck innerhalb der Kathodenzerstäubungseinrichtung 1 wurde durch geeignete Betätigung der  
 10 Vakuumpumpe innerhalb des Bereiches von 1 bis  $7,4 \times 10^{-3}$  mbar gehalten. Unter diesen Bedingungen wurde eine Kathodenzerstäubung für eine Zeitspanne von 60 min durchgeführt, während zwischen den Elektroden eine Spannung von  
 15 200 bis 400 V ( $1,5 \text{ W/cm}^2$ ) angelegt wurde.

Zum Vergleich wurde die Zerstäubungsabscheidung in Abwesenheit von Stickstoff bzw. in einem Überschuß von Stickstoffgas von 30 sccm durchgeführt. In der Zeichnung be-  
 20 zeichnet die Bezugsziffer 5 die elektrische Energiequelle.

Unter den obengenannten Behandlungsbedingungen wurden durch Variieren der Zusammensetzung des Targets 2 14 Arten von dünnen Legierungsfilmen (Dicke etwa  $3 \mu\text{m}$ ) mit den in  
 25 der Tabelle angegebenen Zusammensetzungen (in Atom-%) erhalten. Jeder dünne Legierungsfilm wurde durch Röntgenbeugung untersucht und die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

30 Die Härte (Hv) wurde bei jedem dünnen Legierungsfilm gemessen und sie ist in der Tabelle angegeben. Die Härte (Hv) ist angegeben als der Wert, der gemessen wurde unter Verwendung einer Mikro-Vickers-Härte-Testvorrichtung bei  
 10 g.

35

Zur Prüfung der Wärmebeständigkeit der dünnen Legierungsfilme wurde außerdem jeder dünne Legierungsfilm Wärmebe-

handlungen unterworfen, bei denen die Behandlungstemperatur innerhalb des Temperaturbereiches von 50 bis 800°C stufenförmig um 50°C erhöht wurde, und jede Behandlungstemperatur wurde 1 h lang aufrechterhalten.

5

Die kritische Behandlungstemperatur, oberhalb der Halo-Muster, die für eine amorphe Struktur charakteristisch sind, durch Röntgenbeugung nicht mehr nachgewiesen wurden, ist in der gleichen Tabelle als Kristallisationstemperatur (Tx) angegeben.

10

Außerdem wurden auch ein Korrosionsbeständigkeitstest in einer Chlorwasserstoffsäure-Lösung (1 N HCl bei 50°C) und ein Zähigkeits-Test durchgeführt und die Testergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

15

Die Zusammensetzungen der dünnen Filme, die in der Tabelle angegeben sind, wurden durch quantitative Analyse unter Verwendung eines Röntgen-Mikroanalysators nach der Kathodenzerstäubung (dem Sputtern) bestimmt.

20

Tabelle

Nr.	Zusammensetzung des Targets	Stickstoff- gas-Strö- mungsgeschwin- digkeit	Zusammensetzung des dünnen Films
1	Al <sub>86</sub> Ni <sub>8</sub> Zr <sub>6</sub>	0 sccm	Al <sub>88.3</sub> Ni <sub>7.5</sub> Zr <sub>4.2</sub>
2	Al <sub>86</sub> Ni <sub>8</sub> Zr <sub>6</sub>	10 sccm	Al <sub>81.4</sub> Ni <sub>7.5</sub> Zr <sub>5.7</sub> N <sub>5.4</sub>
3	Al <sub>86</sub> Ni <sub>8</sub> Zr <sub>6</sub>	20 sccm	Al <sub>74.8</sub> Ni <sub>7.0</sub> Zr <sub>5.2</sub> N <sub>13.0</sub>
4	Al <sub>86</sub> Ni <sub>8</sub> Zr <sub>6</sub>	30 sccm	Al <sub>68.7</sub> Ni <sub>6.4</sub> Zr <sub>4.8</sub> N <sub>20.1</sub>
5	Al <sub>91</sub> Ni <sub>5</sub> Zr <sub>4</sub>	18 sccm	Al <sub>82.3</sub> Ni <sub>4.2</sub> Zr <sub>3.3</sub> N <sub>10.2</sub>
6	Al <sub>89</sub> Ni <sub>4</sub> Zr <sub>7</sub>	20 sccm	Al <sub>78.5</sub> Ni <sub>3.5</sub> Zr <sub>5.6</sub> N <sub>12.4</sub>
7	Al <sub>84</sub> Ni <sub>8</sub> Zr <sub>8</sub>	23 sccm	Al <sub>73.8</sub> Ni <sub>6.9</sub> Zr <sub>4.6</sub> N <sub>14.7</sub>
8	Al <sub>85</sub> Ni <sub>5</sub> Y <sub>10</sub>	0 sccm	Al <sub>87.1</sub> Ni <sub>4.3</sub> Y <sub>8.6</sub>
9	Al <sub>85</sub> Ni <sub>5</sub> Y <sub>10</sub>	10 sccm	Al <sub>80.7</sub> Ni <sub>2.9</sub> Y <sub>10.2</sub> N <sub>6.2</sub>
10	Al <sub>85</sub> Ni <sub>5</sub> Y <sub>10</sub>	20 sccm	Al <sub>71.7</sub> Ni <sub>3.0</sub> Y <sub>9.0</sub> N <sub>16.3</sub>
11	Al <sub>85</sub> Ni <sub>5</sub> Y <sub>10</sub>	30 sccm	Al <sub>63.5</sub> Ni <sub>3.8</sub> Y <sub>5.5</sub> N <sub>27.2</sub>
12	Al <sub>93</sub> Ni <sub>3</sub> Y <sub>4</sub>	5 sccm	Al <sub>90.8</sub> Ni <sub>2.1</sub> Y <sub>4.4</sub> N <sub>2.7</sub>
13	Al <sub>90</sub> Ni <sub>7</sub> Y <sub>3</sub>	15 sccm	Al <sub>81.5</sub> Ni <sub>6.2</sub> Y <sub>2.2</sub> N <sub>10.1</sub>
14	Al <sub>83</sub> Ni <sub>7</sub> Y <sub>10</sub>	15 sccm	Al <sub>74.7</sub> Ni <sub>6.4</sub> Y <sub>9.1</sub> N <sub>9.8</sub>

Tabelle - Fortsetzung

	Nr.	Tx (°C)	Hv(DPN)	Korrosions- beständigkeit <sup>1)</sup>	Zähigkeit
5	1	353	453	620 min	zäh 2)
	2	-	626	-	"
	3	-	680	-	"
	4	Cry 3)	730	-	spröde 2)
10	5	550	605	810 min	zäh
	6	650	655	912 min	"
	7	650	730	1033 min	"
	8	272	410	730 min	" 2)
	9	-	486	-	"
15	10	-	610	-	"
	11	-	787	-	spröde 2)
	12	450	459	1578 min	zäh
	13	600	560	2520 min	"
20	14	600	583	2238 min	"

**Fußnoten:**

- 1) Korrosionsbeständigkeit: Auflösungszeit der dünnen Filme in einer wäßrigen HCl-Lösung (1N) bei 50°C
- 25 2) Vergleichsdaten
- 3) während der Zerstäubung trat eine Kristallisation auf
- das Symbol "-" steht für nicht-gemessen

Wie in der Tabelle angegeben, weisen die erfindungsgemäßen

30 dünnen Filme (dünnen Schichten) aus einer Legierung auf Aluminiumbasis eine sehr hohe Härte in der Größenordnung von etwa 200 bis 800 DPN auf, verglichen mit der Härte von 50 bis 100 DPN von üblichen Legierungen auf Aluminiumbasis. Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen

35 dünnen Filme (dünnen Schichten) eine beträchtlich verbesserte Härte aufweisen im Vergleich zu den stickstofffreien dünnen Filmen Nr. 1 und Nr. 8 (Vergleichsbeispiele).

Andererseits wurde gefunden, daß die dünnen Filme Nr. 4 und Nr. 11, die Stickstoff in Mengen jenseits der erfindungsgemäßen Bereiche enthalten, eine verbesserte Härte aufweisen, jedoch eine verminderte Duktilität haben und daß, wie in der Tabelle angegeben, der dünne Film Nr. 4 kristallisiert ist, da er Stickstoff in einer Menge enthält, der den Bereich, der eine amorphe Struktur ergibt, übersteigt. Als weiteres bemerkenswertes Merkmal weisen die erfindungsgemäßen dünnen amorphen Legierungsfilme hohe Werte für die Kristallisationstemperatur ( $T_x$ ) von nicht weniger als 400°C auf und sie besitzen eine gute Wärmebeständigkeit. Insbesondere die Kristallisationstemperatur wird durch die Zugabe von Stickstoff beträchtlich verbessert. Es wurde auch gefunden, daß die Korrosionsbeständigkeit der erfindungsgemäßen dünnen Filme stark verbessert ist.

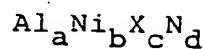
### Beispiel 2

Eine Kathodenzerstäubungs-Abscheidung wurde durchgeführt unter den gleichen Kathodenzerstäubungs-Bedingungen wie für den dünnen Film Nr. 10 im Beispiel 1 in der Tabelle angegeben unter Verwendung eines Polyester-Monofilaments (Durchmesser 1 mm) als Substrat und man erhielt einen dünnen Film (dünne Schicht) aus  $Al_{79,5}Ni_{3,2}Y_{4,3}N_{13,0}$ .

Der dünne Film wurde einem 180°-Biegetest unterworfen und in dem durch Zerstäubung aufgebrachten dünnen Film wurde keine Rißbildung (kein Brechen) und keine Ablösung festgestellt. Die Testergebnisse zeigen, daß der durch Zerstäubung aufgebrachte dünne Film eine verbesserte Duktilität aufweist und daß der so auf dem Monofilament abgeschiedene dünne amorphe Legierungsfilm verschiedenen Behandlungsoptionen unterworfen werden kann.

5 P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Korrosionsbeständiger und wärmebeständiger dünner Film  
aus einer Legierung auf Aluminiumbasis, bestehend aus einer  
10 Masse mit einer Zusammensetzung der nachstehend angegebenen  
allgemeinen Formel:



15 worin bedeuten:

X ein Metallelement, ausgewählt aus Y und Zr und

a, b, c und d Atomprozentsätze, die innerhalb der folgenden  
20 Bereiche liegen:

$$70 \leq a \leq 93;$$

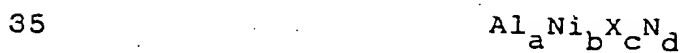
$$0,5 \leq b \leq 7,5;$$

$$0,5 \leq c \leq 12 \text{ und}$$

$$1 \leq d \leq 18,$$

25 wobei die Masse zu mindestens 50 Vol.-% aus einer amorphen  
Phase besteht.

2. Verfahren zur Herstellung eines korrosionsbeständigen  
30 und wärmebeständigen dünnen Films aus einer Legierung auf  
Aluminiumbasis, das umfaßt,  
die Abscheidung eines Materials, das so hergestellt worden  
ist, daß es eine Zusammensetzung der allgemeinen Formel hat:



worin X für ein Metallelement, ausgewählt aus Y und Zr, steht

1 und a, b, c und d Atomprozentsätze darstellen, die innerhalb  
der folgenden Bereiche liegen:

$$70 \leq a \leq 93;$$

$$0,5 \leq b \leq 7,5;$$

$$0,5 \leq c \leq 12 \text{ und}$$

$$1 \leq d \leq 18,$$

5 auf einem Substrat unter Anwendung einer dünnen Filmbildungs-  
technik unter Bildung eines dünnen Films mit der genannten  
10 Zusammensetzung.

3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem der Stickstoff des Mate-  
rials als Gas zugeführt wird.

15 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, bei dem als dünne  
Filmbildungstechnik das Zerstäuben, Vakuumabscheiden oder  
Ionenplattieren angewendet wird.

20 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, bei dem das  
Substrat ein Metall oder ein Harz in Form einer Platte, eines  
Drahtes, eines Fadens oder eines Rohres oder in einer verform-  
ten Form vorliegt.

-----

